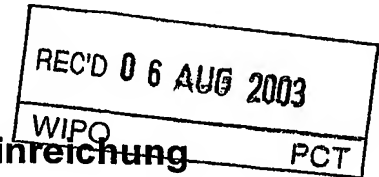


BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND
107519530

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 990.5

Anmeldetag: 28. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., München/DE

Bezeichnung: Integriertes, kontinuierliches Verfahren zur Herstel-
lung molekularer Einkomponentenvorläufer mit Stick-
stoff-Brückenfunktion

IPC: C 07 F 7/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wegner

Wegner

WEICKMANN & WEICKMANN

Patentanwälte
European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

DIPL.-ING. **H. WEICKMANN** (bis 31.1.01)
DIPL.-ING. **F. A. WEICKMANN**
DIPL.-CHEM. **B. HUBER**
DR.-ING. **H. LISKA**
DIPL.-PHYS. DR. **J. PRECHTEL**
DIPL.-CHEM. DR. **B. BÖHM**
DIPL.-CHEM. DR. **W. WEISS**
DIPL.-PHYS. DR. **J. TIESMEYER**
DIPL.-PHYS. DR. **M. HERZOG**
DIPL.-PHYS. **B. RUTTENSPERGER**
DIPL.-PHYS. DR.-ING. **V. JORDAN**
DIPL.-CHEM. DR. **M. DEY**
DIPL.-FORSTW. DR. **J. LACHNIT**

Unser Zeichen:
28406P DE/MDwr

Anmelder:
Max-Planck-Gesellschaft zur
Förderung der Wissenschaften e.V.
Hofgartenstraße 8

80539 München

Integriertes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung molekularer
Einkomponentenvorläufer mit Stickstoff-Brückenfunktion

Integriertes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung molekularer Einkomponentenvorläufer mit Stickstoff-Brückenfunktion

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration eines Reaktors sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur verbesserten Durchführung von Herstellungsprozessen für gewünschte Produkte.

10

15

20

25

30

Die Erfindung betrifft insbesondere die Realisierung eines kontinuierlichen Verfahrens für die Herstellung molekularer Vorläufer für nicht-oxidische anorganische Keramiken. Von besonderem Interesse sind Keramiken, welche die Elemente X, Y, N und C umfassen, wobei X und Y beispielsweise die Elemente Si, P, Al, Ti, V, Zr, Ta oder B sein können. Solche Keramiken mit $X = \text{Si}$ und $Y = \text{R}$ zeichnen sich durch extrem hohe thermische, mechanische und chemische Beständigkeit aus. Voraussetzung für diese vorteilhaften Eigenschaften ist die Realisierung einer regelmäßigen Folge von X-N(-C)-Y Bindungen auf atomarer Skala. Diese Voraussetzung ist realisierbar durch die Synthese und Bereitstellung eines Einkomponentenvorläufers mit Stickstoff-Brückenfunktion, der die oben aufgeführten Elemente enthält. Diese Vorläuferverbindung wird anschließend polymerisiert und dann z.B. durch Pyrolyse zu Formkörpern, Fasern, Folien oder Beschichtungen keramisiert. Durch die Herstellung von nicht-oxidischen Keramiken aus molekularen Vorläufern werden Materialien zugänglich, die sich durch eine hohe Reinheit auszeichnen. Weiterhin wird durch solche Einkomponentenvorläufer eine homogene Verteilung der beteiligten Elemente in der Keramik gewährleistet.

Ein Verfahren für das Subsystem SiBNC ist in EP 0 502 399 A2 beschrieben. Der erforderliche Einkomponentenvorläufer TADB wird danach in einem zweistufigen Flüssigphasenprozess im Batch-Modus synthetisiert. Ein

technisches Verfahren mit den oben beschriebenen Merkmalen ist von der Bayer AG im Pilotmaßstab realisiert worden.

Ein Durchbruch bei der Herstellung nicht-oxidischer anorganischer Keramiken wurde durch die Entdeckung eines Synthesewegs, ausgehend von flüchtigen Ausgangsstoffen in DE 100 45 428 A 1 erzielt. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA), den Einkomponentenvorläufer einer SiNCB-Keramik in der Gasphase herzustellen.

Während das dort vorgeschlagene Verfahren bereits hervorragende Ergebnisse liefert, sind aus technischer Sicht weitere Verbesserungen wünschenswert:

1. Die Synthese des Einkomponentenvorläufers gemäß DE 100 45 428 erfolgt in einem zweistufigen Reaktionsprozess, dessen Reaktionsschritte zeitlich sequenziell durchgeführt werden. Das Zwischenprodukt aus dem ersten Reaktionsschritt muss dabei zumeist in einem Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen gelagert werden, da es bei Raumtemperatur rasch polymerisieren würde.
2. Im für die DMTA-Synthese beschriebenen Verfahren fällt in der ersten Reaktionsstufe das Nebenprodukt MeNH_3Cl und in der zweiten Reaktionsstufe das Nebenprodukt $\text{Cl}_3\text{SiNMeH}_2\text{Cl}$ als Feststoff an. Wünschenswert wäre es, nun die Akkumulation dieser Substanzen im Prozess zu unterbinden. Bei einer technischen Realisierung des Verfahrens gemäß DE 100 45 428 A1 mittels einer Batch oder Semibatch-Fahrweise mit regelmäßiger Ausschleusung der Nebenprodukte aus dem Reaktionsvolumen können Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft den Reaktionsraum kontaminieren, wodurch die Produktqualität gravierend beeinträchtigt würde. Dies

würde eine aufwendige Spülung der gesamten Anlage vor jedem Produktionsvorgang erforderlich machen.

3. Bisher sind große Überschüsse wertvoller Einsatzstoffe erforderlich, deren Kosten die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigen. Wünschenswert wäre es, den erforderlichen Überschuss zu minimieren, bzw. die überschüssigen Einsatzstoffe in den Prozess zurück zu führen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung eines leistungsfähigen und für die gesamte einleitend spezifizierte Stoffklasse anwendbaren Verfahrens, welches insbesondere folgende Aspekte erfüllen sollte:

- Das Verfahren sollte kontinuierlich oder quasi-kontinuierlich durchführbar sein, ohne den Reaktionsraum mit der Umgebungsluft in Kontakt zu bringen.
- Die Produktausbeute soll optimiert werden, indem der stöchiometrische Überschuss von Einsatzstoffen minimiert und die Selektivität der Produktabtrennung maximiert wird.
- Überschüssige Einsatzstoffe und wertvolle Zwischenprodukte sollen in den Prozess zurückgeführt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahren, wie sie in den Ansprüchen angegeben sind.

Die Erfindung betrifft insbesondere eine temperaturgetriebene zyklische Fahrweise in einer Schaltung von Strömungsapparaten. Die Erfindung stützt sich auf die Beobachtung, dass sich die bei einer Reaktion, insbesondere in den zwei Reaktionsstufen gebildeten Amoniumsalze bei moderaten Temperaturen bereits bei ($< 200^{\circ}\text{C}$) zu flüchtigen Substanzen zersetzen. Daraus wurde ein eleganter Ansatz abgeleitet, diese Substanzen rein thermisch aus dem Reaktionsvolumen auszutreiben.

Die Erfindung betrifft deshalb in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Regeneration eines Reaktors, wobei man in dem Reaktor als Nebenprodukt gebildete Amoniumsalze bei Temperaturen von $\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\geq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mehr bevorzugt bei $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bis zu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt bis zu $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, mehr bevorzugt bis zu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und am meisten bevorzugt bis zu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die Gasphase überführt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die bei vielen Reaktionen, insbesondere bei Reaktionen zur Herstellung von Einkomponentenvorläufern nicht-oxidischer Keramiken gebildeten Amoniumsalze bei diesen Temperaturen sublimierbar sind und somit in die Gasphase überführt werden können. Diese Amoniumsalze, die normalerweise bei der Produktion der gewünschten Stoffe ausfallen und sich im Reaktor akkumulieren, können somit auf einfache Weise gasförmig aus dem Reaktor ausgetrieben werden, ohne dass ein Öffnen des Reaktors zur mechanischen Entfernung von festen Substanzen erforderlich wäre.

Der erfindungsgemäße Regenerationsschritt kann insbesondere im Verfahren zur Herstellung eines gewünschten Produkts zum Einsatz kommen, bei denen Amoniumsalz als Nebenprodukt gebildet wird. Während es bisher bei solchen Verfahren notwendig war, das feste Amoniumsalz zu entfernen, können durch den hierin offenbarten thermischen Regenerationsschritt auf einfache Weise die unerwünschte Nebenprodukte aus dem Reaktor entfernt und gegebenenfalls abgetrennt werden.

Der erfindungsgemäße Regenerationsschritt wird besonders bevorzugt in einem Verfahren zur Herstellung von Einkomponentenvorläufern nicht-oxidischer Keramiken, welche eine Stickstoff-Brückenfunktion aufweisen, eingesetzt. Dabei erfolgt die Synthese des Einkomponentenvorläufers in einem zweistufigen Reaktionsprozess in der Gasphase. Die Synthesephase und die Regenerationsphase, also die Ausschleusung schwer flüchtiger Nebenprodukte durch thermische Behandlung des Reaktors folgen bevorzugt zyklisch aufeinander, wobei ein Zyklus aus einer Produktionsphase und einer Regenerationsphase besteht. Die Produktionsphasen und Regene-

rationsphasen können gleich oder unterschiedlich lang sein und umfassen im Allgemeinen eine Zeitspanne von 10 Sekunden bis 24 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 10 Stunden. Die Umschaltung zwischen der Produktionsphase und der Regenerationsphase kann zeitgesteuert oder zustandsgesteuert, vorteilhafterweise durch den Gesamtdruckabfall in den Reaktionsstufen in Intervallen zwischen 10 Sekunden und 24 Stunden stattfinden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Herstellung von Verbindungen eingesetzt werden, welche das Strukturmerkmal X-N-Y und insbesondere das Strukturmerkmal X-N(-C)-Y aufweisen, worin X und Y jeweils unabhängig Si, P, Al, Ti, V, Zr, Ta, B, Ga oder In sein können. Besonders bevorzugt wird es zur Herstellung einer Verbindung eingesetzt, die die Formel (I)



worin Hal jeweils unabhängig Cl, Br oder I bedeutet,

R jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasserstoff darstellt,

R¹ einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasserstoff darstellt,

x 0; 1 oder 2 ist und

y 0 oder 1 ist.

Die gewünschten Produkte werden bevorzugt in einem zweitstufen Prozess hergestellt. Die Verbindungen gemäß Formel (I) werden beispielsweise hergestellt, indem eine Amin-Komponente R¹NH₂ nacheinander mit einer Silankomponente SiHal_{4-x}R_x und einer Boran-Komponente BHal_{3-y}R_y in beliebiger Reihenfolge umgesetzt wird.

Bevorzugt wird im ersten Schritt die Silankomponente in der Gasphase mit der Amin-Komponente kontinuierlich oder in Portionen, mit oder ohne Trägergas, umgesetzt. Das gebildete Zwischenprodukt wird wiederum

bevorzugt im zweiten Schritt mit der Boran-Komponente in kondensierter Phase, in einem inerten Lösungsmittel oder bevorzugt in der Gasphase weiter umgesetzt.

- 5 Auf diesem Reaktionsweg kann unter anderem die Verbindung Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$ (DMTA) in reiner Form hergestellt werden. Dabei werden zunächst Tetrachlorsilan und Methylamin in der Gasphase zur Reaktion gebracht. Als Zwischenprodukt entsteht Methyl-trichlorsilyl-amin, welches in kondensierter Form oder vorzugsweise
10 in der Gasphase mit Trichlorboran umgesetzt wird.

- In der Formel (I) können der Rest R und R^1 jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten. Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein Rest, der aus den
15 Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet ist. Erfindungsgemäß kann der Kohlenwasserstoffrest verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Der Kohlenwasserstoffrest kann auch aromatische Gruppen enthalten, die wiederum mit Kohlenwasserstoffresten substituiert sein können. Beispiele für bevorzugte Kohlenwasserstoffreste sind z.B. unver-
20 zweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie etwa C_1 bis C_{20} -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und n-Decyl. Bei den Resten R kann es sich aber auch um verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere verzweigte C_3 bis C_{20} -Alkyle handeln, wie etwa i-Propyl, i-Butyl, t-Butyl sowie weitere ver-
25 zweigte Alkylreste. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Rest R eine oder mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen. Beispiele für solche Reste sind Vinyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Butadienyl, Pentadienyl, Hexadienyl, Heptadienyl, Octadienyl, Nonadienyl und Decadienyl. Der Rest R kann auch
30 eine Alkingruppe, also eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält mindestens ein Rest R und bevorzugt alle Reste R eine aromatische Gruppe, insbesondere eine aromatische

Gruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen, wie etwa eine Phenylgruppe oder eine mit einem Kohlenwasserstoff, insbesondere einem C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoff, substituierte aromatische Gruppe, insbesondere Phenylgruppe, wie etwa Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl oder Propylphenyl. Einschließlich der Substituenten umfasst der aromatische Rest bevorzugt von 5 bis 20, insbesondere bis 10 C-Atome. Die Kohlenwasserstoffreste R sowie R¹ können dabei jeweils unabhängig voneinander variiert werden.

10 Besonders bevorzugt umfasst mindestens ein Rest R oder/und R¹ und insbesondere alle Reste R und/oder R¹ eine C₁ bis C₂₀-Alkylgruppe insbesondere eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Vinylgruppe oder eine Allylgruppe oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl oder Propyl und am meisten bevorzugt Methyl.

15

Der Rest Hal steht für ein Halogenatom und bedeutet insbesondere Cl, Br oder I, wobei es bevorzugt ist, dass mindestens ein Rest Hal und bevorzugt alle Reste Hal Cl bedeuten.

20 Gemäß der Erfindung ist ein Zyklus in zwei Phasen unterteilt: In der ersten Phase, die hierin auch als Synthesephase oder als Produktionsphase bezeichnet wird, wird das gewünschte Produkt, z.B. ein Einkomponentenvorläufer synthetisiert und in reiner Form isoliert. Überschüssige Einsatzstoffe werden in den Syntheseprozess zurückgeführt. In der zweiten Phase des
25 Zyklus, die hierin als Regenerationsphase bezeichnet wird, werden die in der ersten und in der zweiten Reaktionsstufe gebildeten Amoniumsalze thermisch zersetzt aus dem Reaktionsvolumen ausgeschleust. Wertvolle Komponenten können vollständig oder teilweise isoliert und in den Syntheseprozess zurückgeführt werden.

30

Die Umschaltung zwischen der Produktionsphase und Regenerationsphase kann von außen vorgegeben werden oder vorteilhafterweise durch den Gesamtdruckabfall in den Reaktionsstufen gesteuert werden.

5 Erfindungsgemäß bevorzugt werden während der Produktionsphase bei der Reaktion in fester Form anfallende Reaktionsprodukte durch poröse Filter, insbesondere in beiden Reaktionsstufen, im Reaktionsvolumen zurückgehalten, während gasförmige Komponenten des Reaktionsgemisches weitergeleitet werden. Die Weiterleitung kann beispielsweise durch erzwungene
10 Konvektion erfolgen.

Die festen Nebenprodukte, die in den Reaktionsvolumina zurückgehalten werden, werden während der Regenerationsphase thermisch in die Gasphase überführt, beispielsweise durch Sublimation, Verdampfung oder thermische Zersetzung und können dann gasförmig ohne Probleme aus dem
15 Reaktionsvolumen ausgeschleust werden. Die Ausschleusung der Amoniumsalze kann unverdünnt oder in einem inerten Trägergasstrom erfolgen.

20 Der Wechsel zwischen Produktionsphase und Regenerationsphase kann auch durch einen Temperaturwechsel des zur Thermostatisierung der Reaktoren vorgesehenen Wärmeträgers erzielt werden. Zur Wärmeregulierung der Reaktionsstufen ist es möglich, gleiche oder unterschiedliche Wärmeträger in den Reaktionsstufen und während der Produktions-
25 bzw. Regenerationsphase zu verwenden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird eine quasi-kontinuierliche Produktion des Produkts, beispielsweise von DMTA realisiert. Hierzu werden für die zweistufige (oder mehrstufige) Reaktion
30 jeweils zwei Vorrichtungen pro Reaktionsstufe eingesetzt, wovon jeweils eine Vorrichtung im Produktionsmodus und die andere Vorrichtung im Regenerationsmodus betrieben wird. Durch entsprechende Umschaltung

befindet sich immer eine der Stufen im Produktionsmodus und eine der Stufen im Regenerationsmodus, sodass eine kontinuierliche Produktion und gleichzeitig eine Regeneration erzielt wird.

5 Das gewünschte Zielprodukt wird vorteilhafterweise von den übrigen Komponenten des aus dem letzten Reaktor gewonnenen Reaktionsgemisches isoliert, beispielsweise durch Kristallisation, Kondensation oder durch die Verwendung von Lösungsmitteln, wie etwa Hexan. Es ist aber möglich für die Isolation des Zielprodukts kein Lösungsmittel einzusetzen. Die
10 Isolierung des Zielprodukts erfolgt vorzugsweise kontinuierlich.

Die erfindungsgemäße Vorgehensweise, insbesondere die Überführung von festen Nebenprodukten in die Gasphase erlaubt es, unerwünschte Nebenprodukte abzutrennen und zudem darin enthaltene wertvolle Einsatzstoffe
15 oder Zwischenprodukte nach der Trennstufe zur Abtrennung des gewünschten Produkts bzw. der unerwünschten Nebenprodukte in den Prozess zurückzuführen. Nicht umgesetzte Einsatzstoffe werden vorteilhafterweise als Einsatzstrom in die zweite Reaktionsstufe eingespeist.

20 Als Edukte für die erste Reaktionsstufe werden vorteilhafterweise MeNH_2 und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 eingesetzt. Als Edukte für die zweite Reaktionsstufe werden vorteilhafterweise das Zwischenprodukt aus der ersten Reaktionsstufe und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 ,
25 BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 eingesetzt. Zusätzlich können recycelte Einsatzstoffe oder Zwischenprodukte eingesetzt werden.

Der Zyklus aus Produktionsphase und Regenerationsphase wird bei den
30 erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mindestens einmal, insbesondere mindestens zweimal und besonders bevorzugt mindestens fünfmal durchgeführt.

Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren 1 bis 4 und die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch die Produktionsphase in einem zweistufigen Verfahren.

Figur 2 zeigt schematisch die Regenerationsphase in einem zweistufigen Verfahren.

Die Figuren 3 und 4 veranschaulichen Isolierungsstufen zur Gewinnung des reinen Endprodukts und zur Gewinnung recycelbarer Verfahrensströme.

Beispiel 1: Synthese von DMTA

Fig. 1 zeigt das Verfahrensfliessbild gemäß einer Ausführungsform der Erfindung während der ersten Phase des Zyklus, die im Folgenden als Produktionsphase bezeichnet wird.

Während der Produktionsphase sind die Absperrarmaturen 10, 11, 12, 13, 14 geöffnet und die Absperrarmaturen 15, 16, 17, 18 geschlossen.

MeNH_2 wird aus dem thermostatisierten Vorlagebehälter 1 und SiCl_4 aus dem thermostatisierten Vorlagebehälter 2 entweder rein oder in einem inerten Trägergasstrom, beispielsweise N_2 , He, Ar, CO_2 in den Reaktor 4 dosiert. Die Reaktortemperatur wird mit Hilfe eines externen Wärmeträgers 4b auf einer Temperatur zwischen $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und $+60\text{ }^\circ\text{C}$ geregelt. Der Gesamtdruck im Reaktor 4 beträgt zwischen 1 mbar und 5 bar, die Verweilzeit der Reaktionsmischung beträgt zwischen 0.1 s und 10 s.

Die Einsatzstoffe werden beide gemeinsam punktwise oder beide örtlich verteilt oder einer punktwise und einer örtlich verteilt in den Reaktor der ersten Reaktionsstufe 4 eingeleitet. Während der Produktionsphase werden

bevorzugt ausgeprägte axiale Konzentrationsprofile in der Gasphase in den Reaktionsstufen eingestellt. Durch die Art der Dosierung und der Strömungsführung wird im gesamten Reaktionsraum ein stöchiometrischer Überschuss von SiCl_4 gegenüber MeNH_2 von mindestens 2:1 gewährleistet.

5 Die Umsetzung findet in der Gasphase statt und die unter der eingestellten Reaktionstemperatur gasförmigen Komponenten der Reaktionsmischung werden durch einen integrierten Filter 4a abgezogen, während das in fester Form vorliegende Amoniumsalz in der Reaktionskammer zurückgehalten wird.

10

Die flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung aus dem Reaktor 4 werden in der zwischen -60 °C und $+60\text{ °C}$ thermostatisierten Leitung 6 in den Reaktor 5 geführt. Zusätzlich wird BCl_3 aus dem Vorlagebehälter 3 entweder rein oder in einem inerten Trägergasstrom, beispielsweise N_2 , He,

15 Ar, CO_2 in den Reaktor 5 zugeführt. Die Reaktionspartner werden beide gemeinsam punktwiese oder beide örtlich verteilt oder einer punktwiese und einer örtlich verteilt in den Reaktor eingeleitet. Durch die Art der Dosierung und der Strömungsführung wird im gesamten Reaktionsraum ein stöchiometrischer Überschuss von BCl_3 gegenüber $\text{Cl}_3\text{Si-NMeH}$ von mindestens 2:1 gewährleistet. Die Reaktortemperatur wird mit Hilfe eines externen Wärmeträgers 5b konstant zwischen -60 °C und $+120\text{ °C}$ gehalten.

20

Der Gesamtdruck im Reaktor 5 beträgt zwischen 1 mbar und 5 bar, die Verweilzeit der Reaktionsmischung beträgt zwischen 0.1 s und 10 s. Die Reaktortemperatur ist so gewählt, dass die Umsetzung zu DMTA spontan

25

abläuft. Die bei der Reaktionstemperatur fluiden Komponenten der Reaktionsmischung werden durch den integrierten Filter 5a aus dem Reaktor 5 abgezogen und die festen Reaktionsprodukte im Reaktor zurückgehalten. Die Reaktionsmischung, die aus dem Reaktor 5 abgezogen wird, enthält das Zielprodukt DMTA, überschüssiges BCl_3 , eventuell das inerte Trägergas und eventuell überschüssiges SiCl_4 , sowie Spuren des nicht umgesetzten

30

MeNH_2 . Die Reaktionsmischung wird in einer thermostatisierten Leitung 7, die auf einer Temperatur zwischen -60 °C und 120 °C thermostatisiert ist,

in die Trennstufe 8 geleitet. Die Trennstufe zur Gewinnung des reinen DMTA wird weiter unten detailliert beschrieben.

5 Nach Ablauf einer Dauer zwischen 10 s und 24 h wird zeitgesteuert oder
zustandsgesteuert die zweite Phase des Verfahrens aktiviert. Eine ge-
eignete Steuergröße ist beispielsweise die Druckdifferenz zwischen Reak-
toreintritt und Reaktoraustritt. Fig. 2 zeigt das Verfahrensfliessbild gemäß
der Erfindung während der zweiten Phase des Zyklus, die als Regenera-
tionsphase bezeichnet wird. Während der Regenerationsphase werden die
10 Absperrarmaturen 10, 11, 12, 13, 14 geschlossen und die Absperrarmatu-
ren 15, 16, 17, 18 geöffnet. Dadurch werden die Vorlagen für die Einsatz-
stoffe SiCl_4 , MeNH_2 und BCl_3 abgeklemmt. Reines Inertgas strömt damit
durch die Reaktoren. Gleichzeitig werden die Temperaturen der Wärmeträ-
germedien zur Thermostatisierung der Reaktionsstufen 4 und 5 umgeschal-
15 tet.

Für die Thermostatisierung der Reaktionsstufen 4 und 5 kann entweder ein-
und derselbe Wärmeträger oder es können unterschiedliche Wärmeträger
eingesetzt werden.

20

Während der Regenerationsphase werden die Temperaturen der Reaktoren
4 und 5 auf Werte oberhalb der Sublimationstemperaturen der während der
Produktionsphase entstandenen Amoniumsalze eingeregelt. Dafür sind
Temperaturen zwischen 150 °C und 600 °C, insbesondere zwischen 200
25 °C und 400 °C erforderlich. Das inerte Trägergas treibt die flüchtigen
Sublimationsprodukte aus den Reaktoren und regeneriert sie dadurch von
der Salzbeladung, die sich während der Produktionsphase akkumuliert hat.
Alternativ zur Verwendung eines Trägergases können die Sublimations-
produkte auch mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt werden.

30

Die ausgeschleusten Amoniumsalze werden im Kondensator 9 durch Ab-
kühlung rekombiniert und in einem Auffanggefäß gespeichert.

Nach Ablauf einer Dauer zwischen 10 s und 24 h wird entweder zeitgesteuert oder zustandsgesteuert wieder die Produktionsphase aktiviert, die oben beschrieben ist.

- 5 Das Verfahren wird fortwährend geführt durch periodische Umschaltung zwischen der Produktionsphase und der Regenerationsphase.

Für eine kontinuierliche DMTA Herstellung ist eine Parallelschaltung von je zwei Reaktoren für die erste und für die zweite Reaktionsstufe erforderlich.

- 10 Je ein Reaktor in der ersten und in der zweiten Reaktionsstufe werden im Produktionsmodus und je ein Reaktor in der ersten und in der zweiten Reaktionsstufe im Regenerationsmodus betrieben.

Beispiel 2: Isolierung von DMTA

15

Für die Gewinnung des Zielprodukts DMTA aus der Reaktionsmischung sind verschiedene Trennverfahren einsetzbar. Die Trennstufe 8 ist am Ablauf der zweiten Reaktionsstufe angeschlossen. Nachfolgend werden die im Rahmen der Erfindung entwickelten Alternativen beschrieben.

20

Produktabtrennung, Variante 1.

Fig. 3 zeigt das Schema der hier beschriebenen Trennstufe.

- 25 Das gasförmige Reaktionsgemisch mit der aus der Reaktionsstufe 5 resultierenden Zusammensetzung wird in einen Kondensator 21 eingeleitet. Dort werden die kondensierbaren Komponenten des Reaktionsprodukts vom eventuell verwendeten Trägergas abgetrennt. Der Kondensator wird indirekt (22) oder direkt (23) mit Hilfe eines Lösungsmittels, typischerweise
- 30 Hexans, auf eine Temperatur zwischen -30 °C und +7 °C gekühlt. Das benötigte Lösungsmittel wird aus einem Vorlagebehälter 24 mit Hilfe einer Pumpe 25 umgewälzt. Durch die Kreisführung des Lösungsmittels steigt die

DMTA Konzentration im Vorlagebehälter bis knapp unterhalb der Sättigung an. Das mit dem Reaktionsprodukt zusätzlich eingeleitete DMTA führt deshalb zur Übersättigung und fällt in kristalliner Form aus. Die Suspension wird im Filter 26 abfiltriert, sodass das DMTA als Filtrerrückstand 27 von
5 den anderen Komponenten des Reaktionsgemisches abgetrennt wird. Das kristalline DMTA kann mit Hilfe einer Zellradpumpe 28 aus dem Prozess ausgeschleust und entweder direkt zur Polymerisation geleitet oder zwischengelagert werden. SiCl_4 , BCl_3 und MeNH_2 , die ebenfalls im Produktstrom der Reaktionsstufe enthalten sein können, sind ebenfalls in Hexan
10 löslich und werden in den Vorlagebehälter transportiert. Durch Erwärmung eines zweiten Teilstroms 29, der kontinuierlich zwischen dem Vorlagebehälter 24 und dem Phasenabscheider 30 geführt wird, können SiCl_4 , BCl_3 und MeNH_2 , die wesentlich flüchtiger als das Lösungsmittel Hexan sind, aus dem Prozess ausgeschleust werden. Dafür muss die Temperatur im
15 Phasenabscheider 30 zwischen $+10\text{ }^\circ\text{C}$ und $40\text{ }^\circ\text{C}$ betragen. Da der ausgeschleuste Strom 31 typischerweise ca. 80 - 95 % BCl_3 , ca. 4-20% SiCl_4 sowie eventuell Spuren von MeNH_2 und Hexan enthält, kann er ohne Nachbehandlung sinnvoll in die Reaktionsstufe 5 zurückgeführt werden.

20 Produkttrennung, Variante 2.

Die hier beschriebene Variante zur Produktabtrennung benötigt kein Lösungsmittel. Das gasförmige Reaktionsgemisch mit der aus der Reaktionsstufe 5 resultierenden Zusammensetzung wird in einen Wärmeübertrager 32 eingeleitet. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Wärmeträgers auf Werte
25 zwischen $8\text{ }^\circ\text{C}$ und $50\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, sodass DMTA flüssig anfällt und die Partialdrücke der Komponenten SiCl_4 , BCl_3 und MeNH_2 niedriger als ihr Sättigungsdampfdruck bleiben. Damit werden SiCl_4 , BCl_3 und MeNH_2 sowie das eventuell vorhandene Trägergas vom kondensierten DMTA im Phasenabscheider 33 abgetrennt. Das flüssige DMTA 34 kann entweder direkt zur
30 Polymerisation geleitet oder zwischengelagert werden. Das ausgeschleuste Gas 35 enthält die Komponenten BCl_3 und SiCl_4 im Volumenverhältnis von 5:1 bis 20:1 sowie Spuren MeNH_2 sowie dampfförmiges DMTA (< 1000

ppm) eventuell verdünnt in einem inerten Trägergasstrom. Dieses Gas kann ohne Nachbehandlung sinnvoll in die Reaktionsstufe 5 zurückgeführt werden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Regeneration eines Reaktors,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass man in dem Reaktor als Nebenprodukt gebildete Amoniumsalze
 bei Temperaturen von ≥ 150 °C in die Gasphase überführt und
 gasförmig aus dem Reaktor entnimmt.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung eines Produkts, bei welchem Amoniumsalz
 als Nebenprodukt gebildet wird,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass man einen Regenerationsschritt durchführt, bei dem als Neben-
 produkt gebildete Amoniumsalze bei Temperaturen von ≥ 150 °C in
15 die Gasphase überführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass man die in die Gasphasen überführten Amoniumsalze abtrennt.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass es sich bei dem Produkt um einen Einkomponentevorläufer
 nicht-oxidischer Keramiken handelt.
25
5. Verfahren nach Anspruch 4,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass es sich bei dem Produkt um eine Verbindung handelt, welche
 das Strukturmerkmal X-N-Y aufweist, worin X und Y jeweils unab-
30 hängig Si, P, Al, Ti, V, Zr, B, Ga oder/und In sein können.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Verbindung die Formel (I)



worin Hal jeweils unabhängig Cl, Br oder I bedeutet,

5 R jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-
Atomen oder Wasserstoff darstellt,

R¹ einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasser-
stoff darstellt,

x 0, 1 oder 2 ist und

10 y 0 oder 1 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

15 dass die Synthese des Produkts, insbesondere eines Einkomponenten-
vorläufers, in einem zweistufigen Reaktionsprozess, insbesondere in
der Gasphase erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

20 dass das Verfahren die Schritte

(i) Synthese eines Produkts, insbesondere eines Einkomponenten-
tenvorläufers nicht-oxidischer Keramiken mit Stickstoffk-
Brückenfunktion in einer zweistufigen Umsetzung, insbeson-
dere in der Gasphase und

25 (ii) Regeneration des Reaktors durch Erwärmung auf Temperatu-
ren von $\geq 150^\circ\text{C}$ umfasst.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

30 dass die Synthesephase und die Regenerationsphase abwechselnd
mehrmals durchgeführt werden und insbesondere cyclisch nachein-
ander durchgeführt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Umschaltung zwischen der Synthesephase und der Regene-
rationsphase durch den Gesamtdruckabfall in den Reaktionsstufen
5 gesteuert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Wechsel zwischen Produktionsphase und Regenerations-
10 phase durch einen Temperaturwechsel gesteuert wird.
12. Quasi-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Produkts, bei
dem als Nebenprodukt ein Amoniumsalz gebildet wird und die Her-
stellung in einer zweistufigen Umsetzung erfolgt,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass man jeweils zwei Vorrichtungen pro Reaktionsstufe einsetzt,
wovon jeweils eine im Produktionsmodus und die andere im Regene-
rationsmodus, d.h. bei Temperaturen von ≥ 150 °C betrieben wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Produkt von den restlichen Komponenten des Reaktions-
gemisches isoliert wird, insbesondere durch Kristallisation, Konden-
sation oder/und die Verwendung eines Lösungsmittels.
25
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass nicht umgesetzte Einsatzstoffe recycliert werden.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,

dass man als Edukte für die erste Reaktionsstufe MeNH_2 und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 einsetzt.

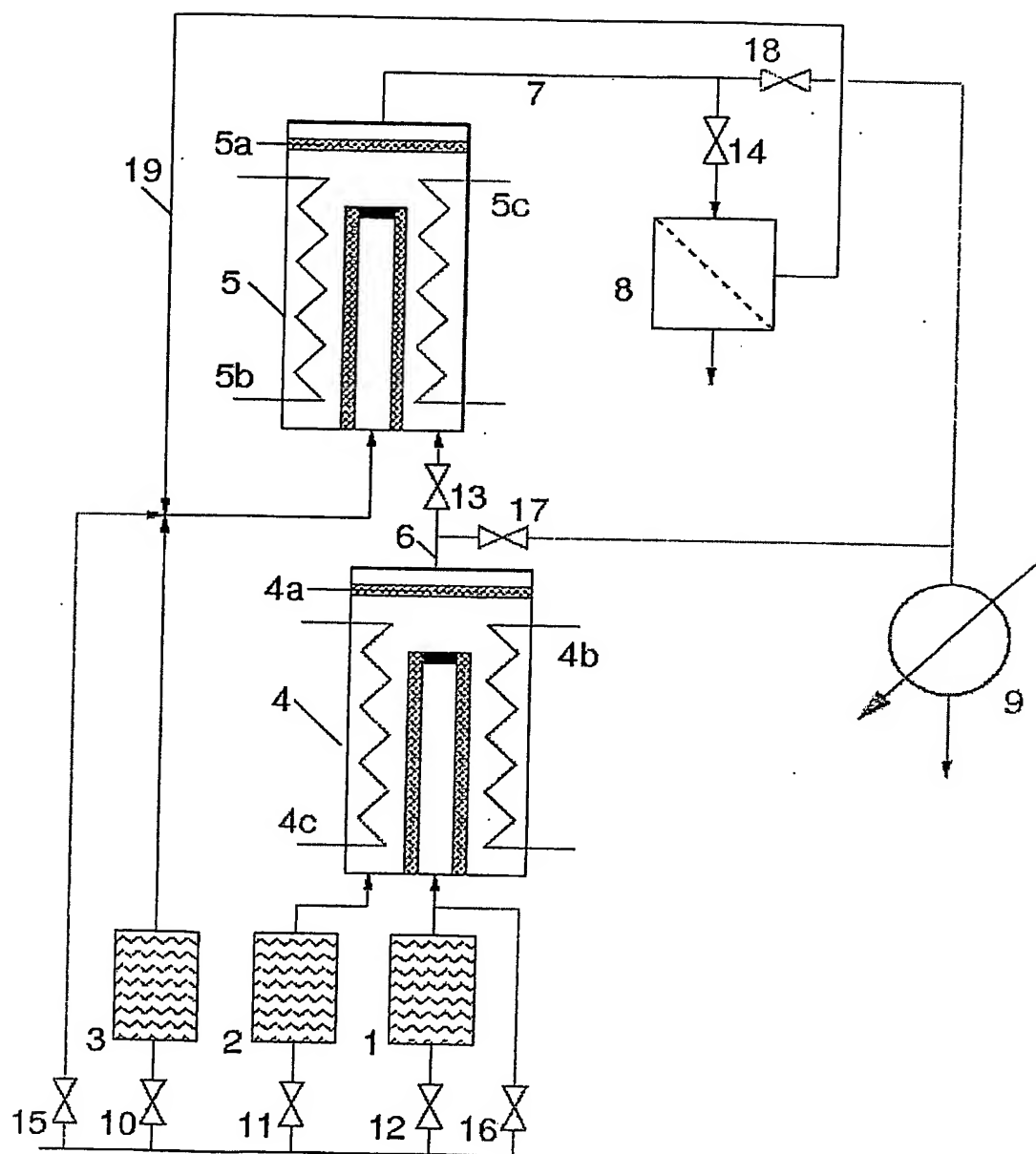
- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man als Edukte der zweiten Reaktionsstufe das Zwischenpro-
dukt aus der ersten Reaktionsstufe und mindestens eine der Ver-
bindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 ,
10 VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 einsetzt.

Zusammenfassung

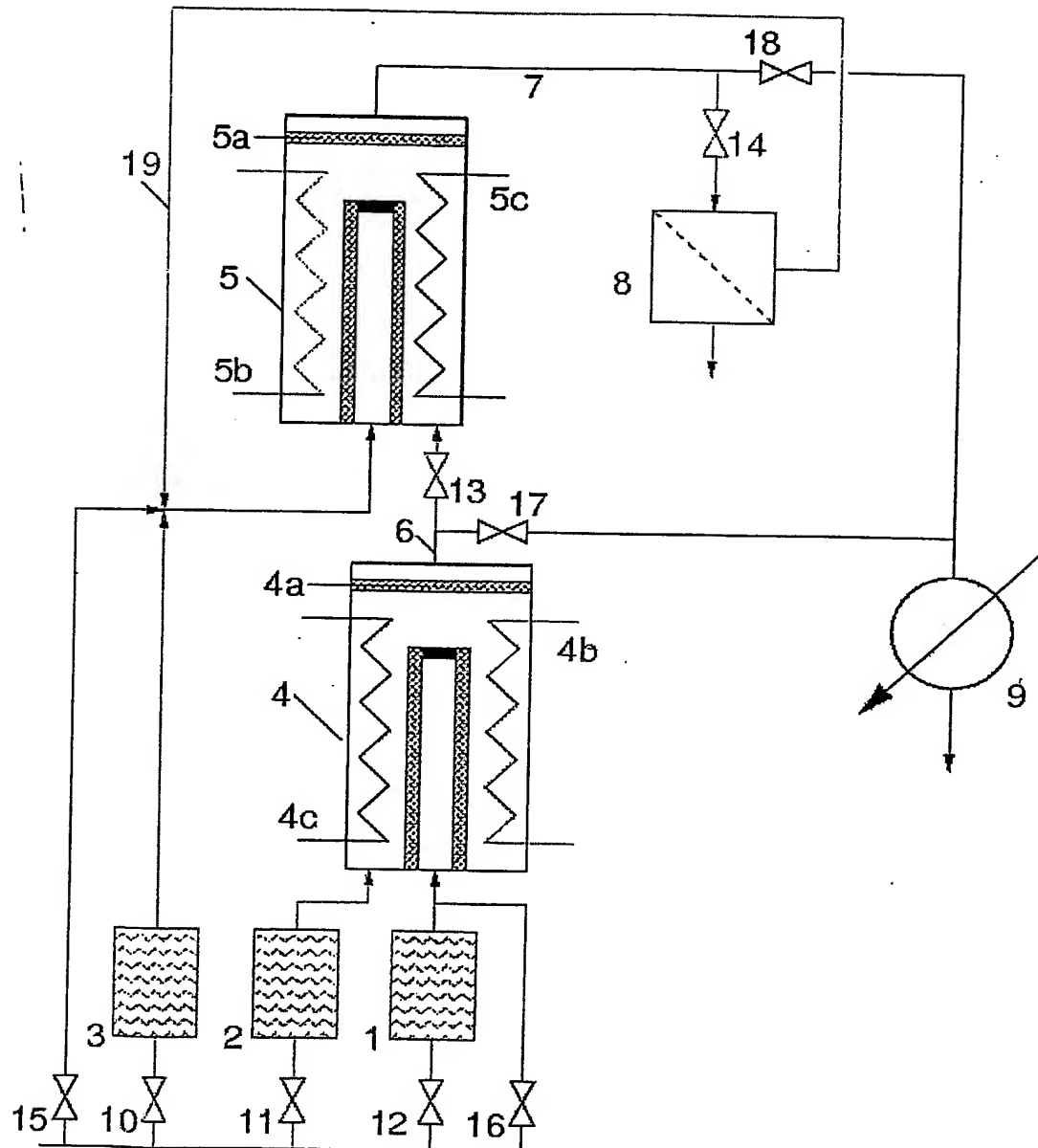
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration eines Reaktors sowie
5 die Anwendung dieses Verfahrens zur verbesserten Durchführung von
Herstellungsprozessen für gewünschte Produkte.

10 wr/ANM/28406PDE/28.06.2002

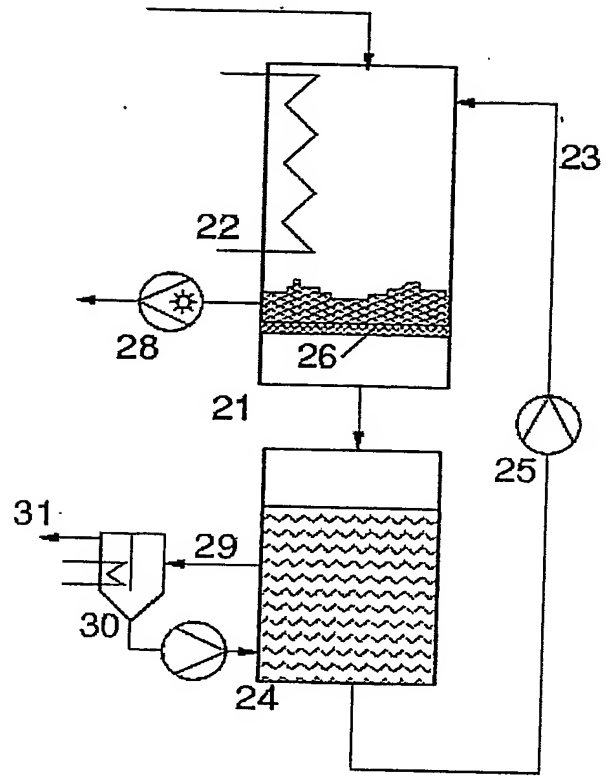
Figur 1



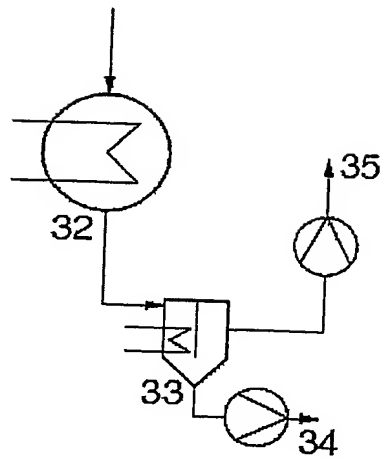
Figur 2



Figur 3



Figur 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.